

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-155399

(43)Date of publication of application : 25.09.1982

(51)Int.Cl.

C25D 21/18

(21)Application number : 56-040894

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1981

(72)Inventor : SATO HIROSHI

(54) REMOVING METHOD OF ANTIMONY FROM COPPER ELECTROLYTIC SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate Sb in the electrolytic liquid selectively and easily with a high yield, by contacting the copper electrolytic solution to activated carbon.

CONSTITUTION: Only Sb in the liquid is separated by contacting the copper electrolytic liquid to commercial activated carbon. Particularly, amount of Sb is large as the impurity in an anode and Sb alone attains the control limit of the concentration in the electrolytic solution, the method can be conveniently applied. The electrolytic solution from which Sb is removed by the activated carbon treatment can be sent properly to the de-coppering electrolytic process or copper electrolytic process. Meanwhile the used activated carbon is either re generated by the treatment with hydrochloric acid or sodium hydroxide, or Sb is recovered as the solution or the oxide by combustion after drying.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—155399

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 21/18

識別記号

庁内整理番号
7141—4K

④ 公開 昭和57年(1982)9月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 銅電解液からのアンチモンの除去法

新居浜市西の土居町2—8—12
4

② 特 願 昭56—40894

① 出 願 人 住友金属鉱山株式会社

② 出 願 昭56(1981)3月19日

東京都港区新橋5丁目11番3号

⑦ 発 明 者 佐藤浩

④ 代 理 人 弁理士 中村勝成

明 細 書

1. 発明の名称 銅電解液からのアンチモンの除去法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅電解液を活性炭に接触させ、銅電解液中のアンチモンを活性炭により銅電解液中から分離することを特徴とする銅電解液からのアンチモンの除去法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銅電解液中に溶存しているアンチモンを銅電解液から分離する方法に関する。

銅の電解精製では電解の進行に伴い、アノード中に含まれる不純物の一部が電解液（主として硫酸銅と硫酸との水溶液）中に溶出し金属イオンとなつて蓄積してくる。その不純物としては、ニッケル、アンチモン、砒素、ビスマスなどが代表的なものである。これらの不純物は電着し易いので、電着銅の品質を向上、維持するためにこれら不純物の電解液中濃度を測定し、所定の濃度以下になるよう電解液の浄液を行なうことは極めて重要な

作業である。

アノードから電解液中に溶離するアンチモンはアノード中の全アンチモン量の約30〜70%であり、他はアノードスライム中に配分される。電解の進行に伴い電解液中のアンチモン濃度は漸次増大するが、アンチモンの溶解度は、通常の銅電解液（ Cu^{2+} イオン：40〜50 g/l、遊離硫酸：180〜200 g/l、液温50〜60℃）で約1.0〜1.5 g/lであり、電解工場では一般に0.3〜0.6 g/l前後に管理されている。

従来、この銅電解液中のアンチモンを分離する方法として、銅電解液を鉛などの不溶性陽極を使用して電解し、脱銅スライムとして除去する脱銅電解法、銅電解液に炭酸ナトリウムなどを添加して加水分解して除去する中和法、更には電解液中に硫化水素ガスを吹き込んで硫化物沈殿として除去する硫化物沈殿法などがある。これらの方法はいずれもアンチモンが銅、砒素、ビスマスなどと同時に除去されるものである。更に上記方法によつて得られた殿物は、銅の回収の為、系外の前工

程である銅製線で繰返し処理され、その過半量は揮発し煙灰中に入つて多くの場合積立てられるので、アンチモンの回収が繁雑で、時間を要するのみならず、分離能率が甚だ悪いものであつた。また電解液中のアンチモンはやはり液中の砒素、ビスマスと反応して白色の沈殿を生じ、濃縮設備の伝熱面や循環配管の内面などにスケールとして付着しトラブルの主因となるものである。

本発明者等は、上記の問題点を解消すべく、銅電解液に含まれるアンチモンを早期に、高収率でかつ簡便に分離する方法を提供することを目的として鋭意研究した所、活性炭処理を電解液に適用することによつて簡便に上記目的が達成されることを見だし本発明に到達した。

すなわち、本発明は銅電解液を活性炭に接触させることにより、液中からアンチモンのみを分離するようにしたものである。特にアノード中の不純物としてアンチモン量が多くてアンチモンのみが電解液中濃度のコントロール限に達するような場合に適用して便である。

活性炭を銅電解液に適用するに際しては、使用活性炭をカラムに充填し、層状としそこに電解液を通液する方法によつても、槽の中で活性炭と電解液とを攪拌しながら接触させる方法によつてもまた上記二方法を併用しても本発明の目的を達成することができる。使用する活性炭は通常の市販品でよい。

活性炭処理する電解液の温度は、電解時の50～60℃より常温の方が若干程度アンチモン除去率が良好である。

活性炭処理によつてアンチモンが除去された電解液は、そのまま適宜脱銅電解工程または銅電解工程に送ることができ、一方アンチモン分離に使用した使用済の活性炭は、塩酸または苛性ソーダなどで処理して活性炭の再生を行なうか、乾燥後そのまま燃焼させるかなどしてアンチモンを溶液または酸化物などとして回収することができる。

以下実施例につき説明する。

実施例 1

直径50mmの透明ポリカーボネイト製円筒状カ

ラムにクラレケミカル株式会社製の粒状活性炭クラレコールGW（粒度98%以上10～32メッシュ）を充填し、カラム底部より液温50℃、組成Sb 0.58g/l、As 6.4g/l、Bi 0.60g/l、Ni 18.2g/l、Cu 45.5g/l、遊離硫酸202.2g/lの銅電解液を、給液速度SVが0.5～8の種々水準で給液した。各水準においてカラム上部より排出する電解液を採取し、アンチモンなどの分析を行なつた。得られた排出電解液の分析結果および夫々の計算した分離率を第1表に示す。

但し、Ni、Cu 遊離硫酸についてはいずれの試験においても処理前後で誤差程度のバラツキはあるが、濃度がほぼ同一で変化がなかつたので表示を省略した（以下の実施例でも同様）。第1表を別に図示する。

この結果から明らかなように、非常に広いSV比の範囲にわたつてアンチモンを砒素、ビスマス等と選択性良く高収率で分離できることが判る。

第 1 表

電解液	SV比	分析値 g/l			分離率 %		
		Sb	As	Bi	Sb	As	Bi
供給液	—	0.58	6.4	0.60	—	—	—
排出液	0.5	0.03	5.7	0.50	94.8	10.9	16.7
	1	0.03	5.7	0.50	94.8	10.9	16.7
	2	0.09	6.4	0.55	84.5	0.0	8.3
	4	0.17	6.4	0.57	70.7	0.0	5.0
	8	0.29	6.4	0.57	50.0	0.0	5.0

実施例 2

SV比を2に固定し、活性炭銘柄を太平洋化学産業株式会社製のヤシコールM（液相用粒度10～32メッシュ）および武田薬品工業株式会社製の粒状白鷺Sにした以外は全く実施例1と同様に活性炭処理を行ない、各活性炭銘柄においてカラム上部より排出する電解液を採取し、アンチモンなどの分析を行なつた。得られた分析結果およびそれから計算した分離率を実施例1の結果と共に第2表に示す。

第 2 表

		分析値 g/L			分離率 %		
		Bb	As	B1	Bb	As	B1
電解液	活性炭銘柄	—	—	—	—	—	—
供給液	—	0.58	6.4	0.60	—	—	—
排出液	クラレコールGW	0.09	6.4	0.55	84.5	0.0	8.3
	ヤシコールM	0.10	6.4	0.57	82.8	0.0	5.0
	粒状白炭S	0.10	6.4	0.57	82.8	0.0	5.0

この結果から明らかなように、本発明の目的が活性炭の銘柄を問わず達成されていることが判る。

実施例 3

SV比を2に固定し、電解液温度を常温(20~25℃)にした以外は全く実施例1と同様にして活性炭処理および液分析を行なった。得られた結果を実施例1の結果と共に第3表に示す。

である。得られた排出電解液の分析結果およびそれから計算した分離率を第4表に示す。

第 4 表

		分析値 g/L			分離率 %		
		Bb	As	B1	Bb	As	B1
電解液	経過時間(Hr)	—	—	—	—	—	—
供給液	—	0.58	6.4	0.60	—	—	—
排出液	10	0.02	5.8	0.50	96.6	9.4	16.7
	32	0.03	6.1	0.47	94.8	4.7	27.7
	48	0.03	6.0	0.50	91.4	6.3	16.7
	64	0.06	5.8	0.50	89.7	9.4	16.7
	80	0.08	6.3	0.52	86.2	1.6	13.3
	96	0.09	6.1	0.50	84.5	4.7	16.7

この結果から、使用された活性炭は初期の分離性能を長時間保持していることがわかる。

実施例 5

Sb 0.61 g/L、As 6.7 g/L、B1 0.60 g/L、Ni 19.6 g/L、Cu 46.1 g/L、遊離硫酸 20.2 g/Lの銅電解液1Lを2Lビーカーに採り、これに粒

第 3 表

		分析値 g/L			分離率 %		
		Bb	As	B1	Bb	As	B1
電解液	電解液温度	—	—	—	—	—	—
供給液	50℃ 常温(20~25℃)	0.58	6.4	0.60	—	—	—
排出液	50℃	0.09	6.4	0.55	84.5	0.0	8.3
	常温(20~25℃)	0.05	6.4	0.52	91.4	0.0	13.3

この結果から電解時の50~60℃の方が常温より若干アンチモン分離率が劣るが、いずれも高い分離率を示していることがわかる。

実施例 4

直径80mmの透明ポリカーボネイト製円筒状カラムに実施例1で使用したと同様の粒状活性炭クラレコールGWを1L充填し、カラム底部より50℃の銅電解原液をSV比2で96時間連続して給液した。途中の10、32、48、64、80および最終の96時間経過後、カラム上部より排出する電解液を採取し、アンチモンなどの分析を行なった。なお、銅電解原液は実施例1と同一の組成のもの

状活性炭クラレコールGWを添加し、攪拌しながら電解液を活性炭に接触させた。なお、この接触処理は2Lビーカーを50℃水浴中に浸漬して行なった。活性炭添加量は5および20g、処理時間は1、2および3時間について夫々試験した。所定時間処理後の電解液中のアンチモンなどの分析を行なった。得られた結果は第5表の通りである。

第 5 表

電解液	活性炭添加量(g)	処理時間(Hr)	分析値 g/L			分離率 %		
			Bb	As	B1	Bb	As	B1
供給液	—	—	0.61	6.7	0.60	—	—	—
排出液	5	1	0.54	6.7	0.60	11.5	0.0	0.0
		2	0.51	6.4	0.60	16.4	4.5	0.0
		3	0.48	6.4	0.60	21.3	4.5	0.0
	10	1	0.37	6.2	0.58	39.3	7.5	3.3
		2	0.33	6.2	0.58	45.9	7.5	3.3
		3	0.33	6.2	0.58	45.97	7.5	3.3
	20	1	0.33	6.2	0.58	45.97	7.5	3.3
		2	0.33	6.2	0.58	45.97	7.5	3.3

本実施例は前述した層状濾過方式に比して、活性炭量が非常に少なくなっているが、やはりアンチモンのみが選択性良く分離されている。

以上の結果より明らかな如く、本発明によつてアンチモンを簡便に早期に他元素との選択性よくしかも高収率で分離することができる。また本発明により更に下記のような種々な利点が生れてくる。すなわち(1)銅電解液を活性炭に接触させるのみであるので、従来の中和法による脱アンチモン法のように遊離硫酸の消費、ナトリウムイオン、カルシウムイオン等の異種金属イオンの液中への混入などがないこと、(2)電解液の浄液対象がアンチモンの場合、本発明方法によりアンチモンを除去した後液は、適宜全量もしくは一部をそのまま電解工程に送ることができるので、粗丹パン製造工程や脱銅電解工程を省略もしくは縮少できるだけでなく、これらの工程において必然的に伴ってくる、母液や終液中の銅と硫酸との濃度バランスに対する考慮を行なう必要がないこと、(3)前(2)項で述べた、後液の一部を脱銅電解工程で銅、砒

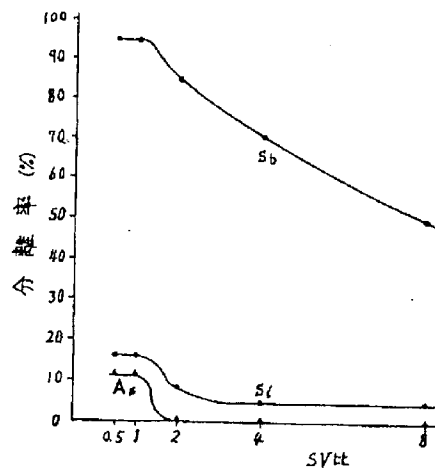
素、ビスマスを除去する場合、有毒な H_2Sb (ステイビン) ガスが発生しなくなるだけでなく、その分だけ電流効率が向上すること、(4)前(3)項で述べた脱銅電解によつて回収された脱銅スライムはアンチモンを含有しないので、これを原料とする砒酸銅製造工程や亜砒酸回収工程などにおいて、処理が簡素化することなどである。

4 図面の簡単な説明

図は第1表の不純物分離率と給液速度との関係をグラフとして示したものである。

出願人 住友金属鉱山株式会社

代理人 弁理士 中村勝成



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正書 (自発)

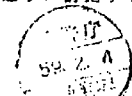
昭和59年2月3日

特許庁長官 若杉和夫 殿



昭和56年特許願第 40894 号(特開昭
57-155399 号 昭和57年9月25日
発行 公開特許公報 57-1554 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3(4)

1. 事件の表示 特願昭 56 - 040894 号
2. 発明の名称 銅電解液からのアンチモンの除去法
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
住 所 東京都港区新橋5丁目11番3号
名 称 住友金属鉱山株式会社
4. 代理人
住 所 東京都新宿区新宿1丁目12-15
(新宿東洋ビル) 電話 366-0775
氏 名 (6177) 弁護士 中村 勝成
5. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄、及び
図面。
6. 補正の内容 (1)明細書6頁実施例2の2行目
「…(液相用粒度…)」を「…(液相用、粒度…)」と訂正する。
(2) 同 10 頁第5表中最下行の
「45.97」を「45.9」と訂正する。
(3)図面を別紙の通りに訂正する。



方式 (特許)

Int. Cl.	識別記号	序内整理番号
C25D 21/18		7141-4K

